编号：164349

生物质热解和燃烧过程中钾的析出迁移特性研究

叶家铭，靳熹，杨金鑫，邓磊*，车得福

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室，西安 710049)

摘　要：生物质在热转化过程中，部分 K 进入到气相，会造成高温对流受热面积灰结渣和高温腐蚀等严重问题。本文利用固定床实验系统对生物质热解和燃烧过程中碱金属的析出迁移特性展开了研究。实验结果表明：温度升高有助于小麦秸秆中 K 元素的析出，而氧化性气氛能促进 K 元素的析出；小麦秸秆和稻壳的热解析出曲线差异较大，燃料种类对 K 元素的析出起着决定性作用；在所研究的温度范围内，水溶性 K 的析出占据着主导地位。

关键词：生物质；碱金属；析出特性；热解；燃烧

中图分类号：TK16　　　　　　　　**文献标识码：A**

Study on Release and Transformation of Potassium during Pyrolysis and Combustion of Biomass

YE Jia-Ming, JIN Xi, YANG Jin-Xin, DENG Lei*, CHE De-Fu

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi’an Jiaotong University, Xi’an 710049)

Abstract: During the thermal conversion process of biomass, a fraction of K can release to the gas phase, causing serious problems of deposition and corrosion on high temperature convective heating surfaces. The release and transformation of K during pyrolysis and combustion of biomass was studied in a fixed-bed experimental system. The experimental results show that an increase in the temperature is beneficial to the release of K in wheat straw, which will be facilitated in oxidizing atmosphere. There are great differences in the release of K during pyrolysis between wheat straw and rice husk, which indicates that the fuel type plays a crucial role in the release of K. The release of water soluble K is dominant within the temperature range in this study.

Keywords: biomass; alkali metals; release characteristic; pyrolysis; combustion

0 前言

随着能源与环境问题的日益严峻，生物质能源愈发受到人们的重视。但是生物质含有较多的碱金属，使其在热解、燃烧、气化过程中易造成锅炉高温对流受热面积灰结渣和高温腐蚀等问题，已成为生物质能源化利用过程中的主要障碍[1]。

以往的研究表明，在生物质热转化过程中，温度和反应气氛会影响 K 的析出。Jensen 等人[2]发现，在小麦秸秆热解过程中，当温度低于 700 ℃时，K 元素的析出并不明显；当温度升高到 700 ℃以上时，K 元素的析出显著提高。Okuno 等人[3]也在松木屑热解过程中发现，K 的析出率随温度的升高而升高。在燃烧实验中同样发现了类似的规律[4,5]。Zhang 等人[6]观测了水稻秸秆在热解和燃烧中 K 元素的析出规律，发现氧化性气氛会促进 K 的析出。Tchoffor 等人[7]发现，与热解相比，气化对小麦秸秆颗粒中 K 的析出也有促进效果。

此外，生物质中的无机组分同样对 K 的析出有影响。前人的研究表明[5,8]，Cl 有利于促进 K 的析出。Dayton 等人[8]通过质谱仪直接测量柳枝燃烧过程中 K 的析出，发现气相中的 K 主要以

收稿日期：
基金项目：国家自然科学基金资助项目(No.51406147)
作者简介：叶家铭(1993-)，男，硕士研究生，主要从事生物质碱金属迁移相关研究。
通信作者：邓磊，讲师，博士，Email：leideng@mail.xjtu.edu.cn

KCl 的形式存在，与热力学平衡的结果一致[9]。Kundsen 等人[5]向小麦秸秆中加入了稀盐酸，在燃烧实验中观察到了 K 的析出显著增强。随着生物质种类的改变，K 和 Cl 的析出规律也会存在差异[10]。Kundsen 等人[5]和 Zhang 等人[6]发现在燃烧过程中，Si 通过与 K 形成不溶性的硅酸盐化合物对 K 的析出产生抑制作用，而 Ca 的存在会削弱这种抑制作用。Deng 等人[11,12,13]发现水洗能有效去除多种生物之中的 K、S 和 Cl。

热解作为热转化的初始阶段，对后续的燃烧或气化过程有着极大的影响，因此研究生物质热解过程中碱金属析出具有重要意义。，本文再辅以燃烧反应，通过对比，研究气氛对碱金属析出的影响。一般而言，小麦秸秆的 K 含量一般在 1 %~2 %，而稻壳的 K 含量在 0.2 %左右。虽然在生物质中稻壳的 K 含量看似不高，但是与近年来成为研究热点的准东煤相比(Na 含量 0.15 %左右)，其碱金属含量处于同一数量级。因此，研究稻壳碱金属的析出特性也很有必要。本文利用固定床实验系统，研究了反应温度、气氛和燃料种类对碱金属 K 析出特性的影响。

1 实验内容及方法

1.1 燃料

本实验选取了陕西省西安市郊区的小麦秸秆和稻壳作为研究对象。样品经粉碎后，筛选出 150~250 μm 粒径范围的颗粒来研究。相比于传统的化石燃料，生物质燃料的挥发分含量较高，易于着火；氧元素含量高，热值较低，数值上与褐煤接近；碱金属含量较高，易引起积灰结渣问题。

1.2 实验系统

本文所用的生物质热转化固定床实验系统如图 1 所示。通过电加热为反应器提供实验所需温度。反应器包括石英小杯(内径 25 mm)、石英杯托和带支路的石英外管。石英小杯底部为孔板结构，以便气体通过。孔板上覆盖有高温石英滤膜(Staplex，平均孔径 0.1 μm)，防止燃料漏出。石英外管两端采用硅胶塞密封。

1.3 样品制备

进行热解实验时，先称取 2±0.02 g 生物质燃料放入石英小杯内，将小杯固定于水冷套区域。打开支路气流(氮气)开始吹扫，直至反应器内为惰性气氛。从上部通入 0.5 L min^{-1} 氮气，将石英小杯推到反应位置，热解 30 min。反应结束后，将小杯拉回水冷套区域冷却。

燃烧实验的步骤与热解实验基本类似，只是省去了吹扫环节，并通入由 21 %氧气和 79 %氮气组成的合成气作为反应气，气体流量为 0.5 L min^{-1}。

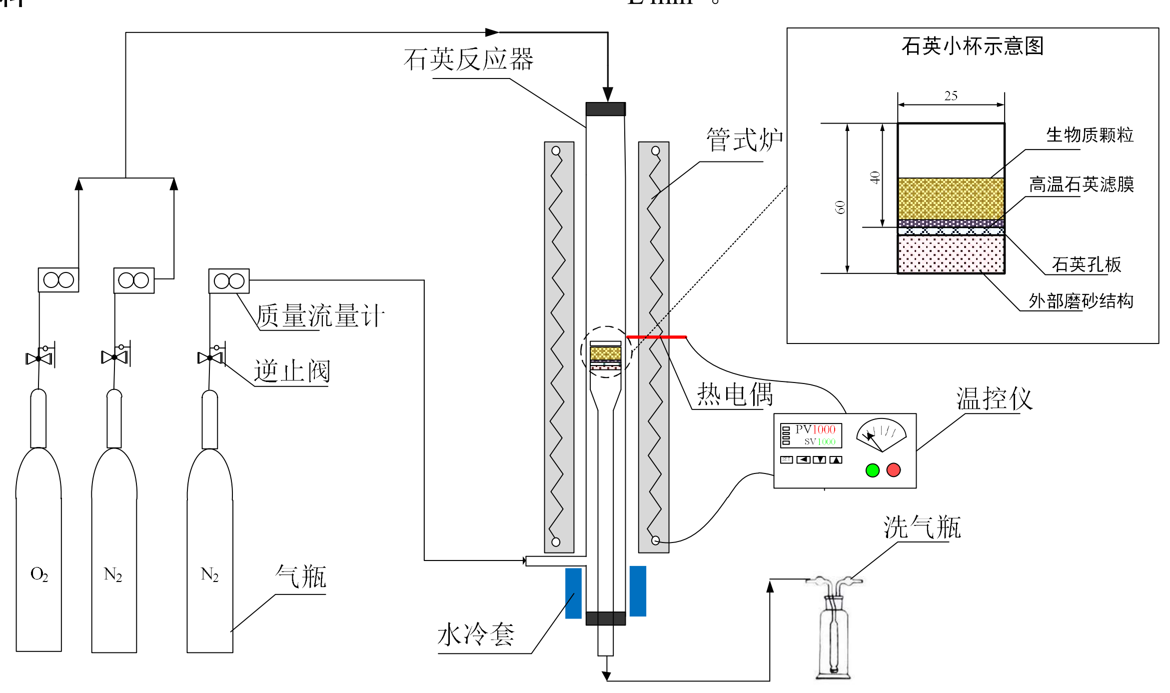


图 1 固定床实验系统示意图

Fig. 1 Schematic experimental setup: the fixed-bed reactor system

图 2 显示了不同热转化过程中小麦秸秆和稻壳的质量损失(ω_L)与反应温度的关系。从图中可以看出，随着热解温度从 400 ℃增加到 1000 ℃，小麦秸秆和稻壳的质量损失显著增加。而燃烧工况下，由于小麦秸秆的灰分较少，质量损失均大于 95%，涨幅有限。

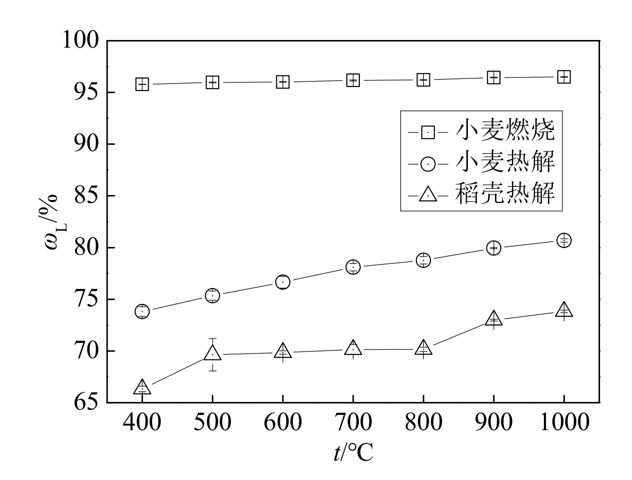


图 2 反应温度和气氛对小麦秸秆和稻壳质量损失的影响

(注：本文中质量分数均为折算到原样的质量分数。)

Fig.2 Influence of reaction temperature and atmosphere on mass loss of wheat straw and rice hull

1.4 分析方法

为研究反应气氛、燃料种类对碱金属 K 析出特性的影响，测量了小麦秸秆和稻壳不同温度下焦样和灰样的总 K。测试过程中，先将样品消解定容过滤，再使用 ICP-OES(Perkin Elmer, USA)进行测试。

为分析小麦秸秆焦样中不同赋存形态 K 之间的关系，采用了 Baxter 等人[14]提出的方法进行化学分馏，并将 K 元素分为四种赋存形态：一是溶于水的含 K 化合物；二是溶于醋酸铵溶液的可离子交换含 K 化合物；三是溶于盐酸溶液的含 K 难溶盐；四是含 K 元素的不溶残渣。

2 结果与讨论

2.1 反应温度和气氛对 K 元素析出的影响

小麦秸秆热解和燃烧实验在 400~1000 ℃进行，实验结果如图 3 所示。热解实验中，反应温度为 400~500 ℃时，K 元素的析出率(ω_R(K))较低，不到 5%；而后随着温度的升高，析出率不断攀升；到 1000 ℃时，K 元素的析出率达到了 40.8%。燃烧实验中，可以看出，从 700 ℃提升到 800 ℃后，K 元素的析出有了一定的提升。而在 1000 ℃时，K 元素的析出率达到了 49.3%。

与热解相比，燃烧实验中碱金属 K 的析出率较大，但差距不大。反应温度为 800 ℃时，燃烧工况多析出约 8.7%；当反应温度提升至 1000 ℃时，燃烧工况多析出约 8.5%。由此可见，氧化性气氛能促进小麦秸秆颗粒内 K 元素的气态释放。但在本实验的条件下，反应温度对 K 元素析出的影响更为显著。

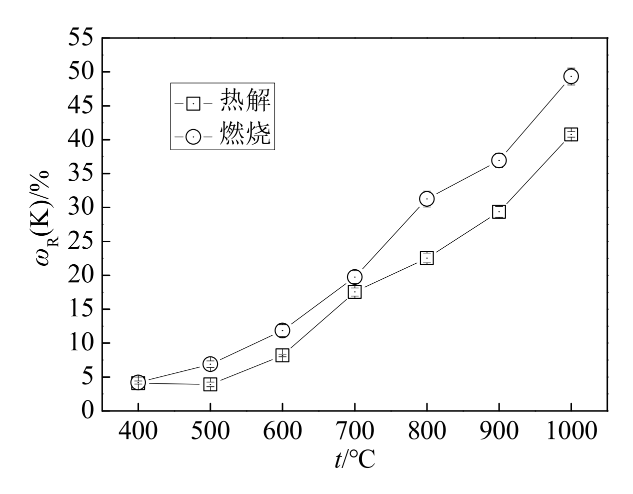


图 3 气氛对 K 元素析出的影响

Fig.3 Influence of atmosphere on K release

2.2 燃料种类对 K 元素析出的影响

本实验对相同粒径范围的小麦秸秆和稻壳进行了热解实验，反应温度为 400~1000 ℃。通过测量焦样的总 K 含量，得了 K 元素的析出率与热解温度之间的关系，如图 4 所示。

从图 4 中可以看出，两种生物质的析出率曲线趋势相同，但细节上有较大差异。对于小麦秸秆，制焦温度为 400~500 ℃时 K 元素析出量较少；600 ℃时 K 元素析出量骤增，此时由于含 K 无机盐的蒸气压力较低[15,16,17]，可认为是有机 K 分解释放出来的；700 ℃之后，K 元素析出率仍有相当的涨幅。有文献指出[18]：HCl 和焦油相关的 Cl 在低温下已经完全析出。从 700 ℃开始，K 析出的增量应该是与 Cl 一起析出所引起的。即，此时 K 元素以 KCl 的形式气态释放。总的来说，

小麦秸秆K元素的析出有两个阶段，分别对应着：有机K的分解析出和KCl的气态析出。而对于稻壳而言，其K元素的析出率随着温度的升高涨幅较平稳，基本稳定在0.45 mg g-1左右，可能是其本身固有的大量含硅物质抑制了K的析出[5,6]。以上分析表明燃料种类对K元素的析出起着决定性作用。

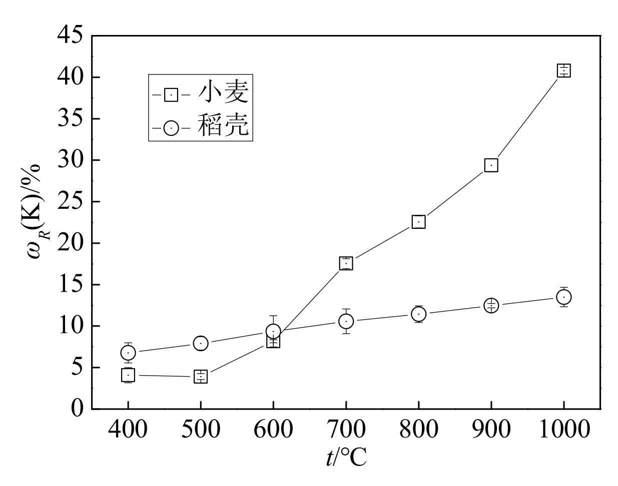


图4 燃料种类对K元素析出的影响

Fig.4 Influence of fuel type on K release

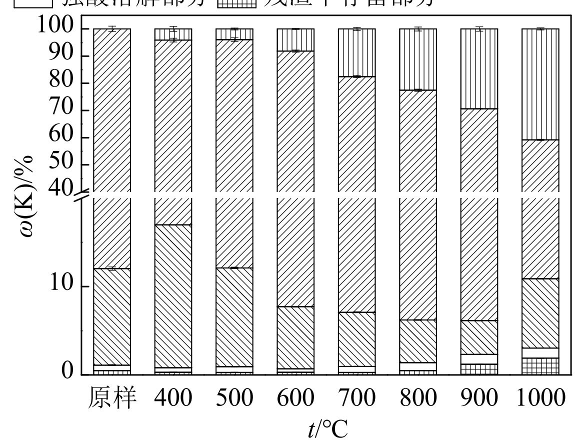
燃料种类除了决定碱金属的总含量，还决定了不同赋存形态K元素的比例。碱金属的总含量表征了热转化过程中所能达到的析出上限，而K元素赋存形态的构成则决定了实际过程中的析出率。

2.3 反应温度和气氛对K元素迁移的影响

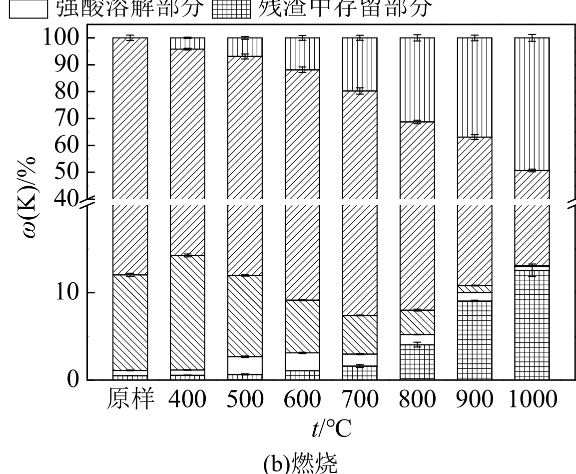
为研究K元素的迁移特性，对小麦秸秆不同反应温度下制得的焦样和灰样进行了化学分馏，各种赋存形态的K元素质量分数(ω(K))如图5所示。可以看出，在热解和燃烧过程中，K元素析出的主要是水溶性K，且随着温度的升高难溶性K的比例增大。

从图5(a)中可以看出，小麦秸秆在600~900 ℃热解时，可离子交换K、盐酸溶K和难溶性K三者的总量基本保持不变，但是三者的比例有所变化。可以推断出，一部分可离子可交换K转变为盐酸溶K，而且更多的转变为难溶性K。而图5(b)显示，燃烧工况下，随着温度的升高，水溶性K一部分析出到气相；一部分在固相中转化，与原本就存在的可离子交换K和强酸溶K一起，最终转变为难溶性K，留在固相中。

总的来说，水溶性K占据着K元素析出的主导地位，很大程度上能够表征K元素的析出潜力；而难溶性K处于较强的束缚状态，惰性较强，是K元素留在固相中的重要存在形态。



(a)热解



(b)燃烧

图5 反应温度和气氛对小麦秸秆中K元素迁移的影响

Fig.5 Influence of reaction temperature and atmosphere on K transformation

2.4 热解条件下不同燃料之间的相互作用

为研究不同燃料之间的相互作用，对相同粒径范围的小麦秸秆和稻壳进行了混合热解实验，反应温度为700~1000 ℃。通过测量焦样的总K含量，得了K元素的析出率与稻壳掺混比例(φ_{RH})之间的关系，如图6所示。图中虚线是由小麦秸秆和稻壳在相应温度下单独热解时的释放量直接连结获得的，表征了在两种燃料无相互作用时的理想释放量。此外，图中的释放量均已折算到单位质量燃料中。

从图6可以看出，700~900 ℃时，混合样品

的释放量基本落在虚线上。由此可以推断，在碱金属析出方面，两种燃料基本没有相互作用。可能是因为焦炭结构阻碍了 K 和 Si 的反应，影响了硅酸盐的生成[2]。而在 1000 ℃时，K 元素的释放量有较为明显的削弱。在稻壳掺混比例为 70%时，释放量减少了约 0.76 mg g^{-1}。可以推断出，高温能够破坏焦炭结构，促进硅酸盐的生成，抑制 K 元素的析出。

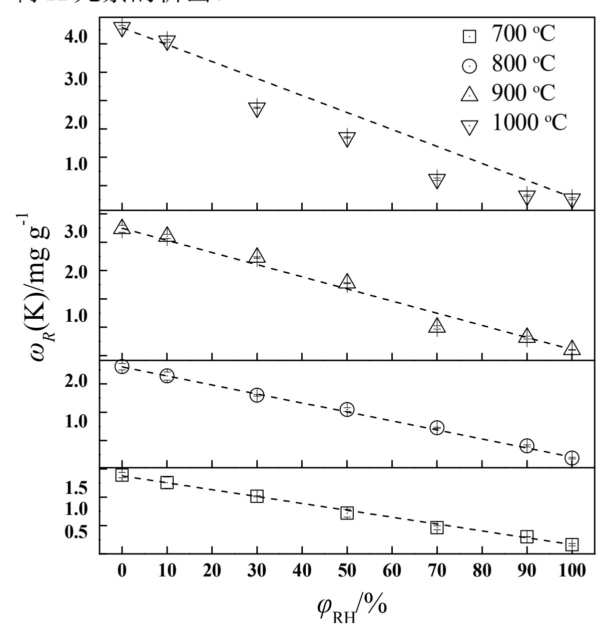


图6 小麦秸秆和稻壳混合热解对 K 元素释放的影响(虚线表示两种燃料无相互作用时的释放量)

Fig.6 Influence of co-pyrolysis of wheat straw and rice hull on K release (The dotted lines represent the ideal K release when the two biomass fuels do not interact)

3 结 论

本文利用固定床实验系统，探究了反应温度、气氛和燃料种类对碱金属迁移特性的影响，结果表明：

(1)反应温度升高有助于 K 元素的析出，而氧化性气氛能促进小麦秸秆颗粒内 K 元素的气态释放。

(2)小麦秸秆和稻壳的热解析出曲线差异较大，说明燃料种类对 K 元素的析出起着决定性作用。

(3)对于小麦秸秆中不同赋存形态的 K 元素，在 600~900 ℃热解时，有一部分可离子交换 K 会转变为盐酸溶 K，而且更多的一部分会转变为难溶性 K；而在 1000 ℃燃烧工况下，有 12.56 % 的 K 转化为难溶性 K 留在固相中。在所研究的温度范围内，水溶性 K 的析出占据着主导地位。

(4)小麦秸秆和稻壳在 1000℃下混合热解时，K 元素的析出有所减少。在稻壳掺混比例为 70 %时，释放量减少了约 0.76 mg g^{-1}。

参考文献

[1] Scott Q T, Charles M K, Darren M I. Removal of Inorganic Constituents of Biomass Feedstocks by Mechanical Dewatering and Leaching[J]. Biomass and Bioenergy, 1997,12(4):241-252.

[2] Jensen P A, Frandsen F J, Dam J K, et al. Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine during Straw Pyrolysis[J]. Energy Fuels 2000, 14, 1280−1285.

[3] Okuno T, Sonoyama N, Hayashi J, er al. Primary Release of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during the Pyrolysis of Pulverized Biomass[J]. Energy Fuels 2005, 19, 2164−2171.

[4] Lith S C V, Jensen P A, Frandsen F J, et al. Release to the Gas Phase of Inorganic Elements during Wood Combustion. Part 2: Influence of Fuel Composition[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(3):1598-1609.

[5] Knudsen J N, And P A J, Damjohansen K. Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(5):págs. 1385-1399.

[6] ZHANG Zhihao, SONG Qiang, YAO Qiang, et al. Influence of the Atmosphere on the Transformation of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during Rice Straw Thermal Conversion[J]. Energy Fuels, 2012, 26(3):1892-1899.

[7] Tchoffor P A, Davidsson K O, Thunman H. Effects of Steam on the Release of Potassium, Chlorine, and Sulfur during Char Conversion, Investigated under Dual-Fluidized-Bed Gasification Conditions[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11):6953-6965.

[8] Dayton D C, French R J, Milne T A. Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 1. Application of Molecular Beam/Mass Spectrometry to Switchgrass

Combustion[J]. Energy & Fuels, 1995, 9(5):855-865.

[9] WEI Xiaolin, Schnell U, Hein K R G, et al. Behaviour of Gaseous Chlorine and Alkali Metals during Biomass Thermal Utilisation[J]. Fuel, 2005, 84(7-8):841-848.

[10] Keown D M, Favas G, Hayashi J, et al. Volatilisation of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during the Pyrolysis of Biomass: Differences between Sugar Cane Bagasse and Cane Trash[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(14):1570-7.

[11] DENG Lei, ZHANG Tao, CHE Defu. Effect of Water Washing on Fuel Properties, Pyrolysis and Combustion Characteristics, and Ash Fusibility of Biomass[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106(106):712-720.

[12] DENG Lei, CHE Defu. Chemical, Electrochemical and Spectral Characterization of Water Leachates from Biomass[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(48):15710-15719.

[13] 邓磊, 张涛, 刘银河,等. 水洗对生物质燃料特性及燃烧特性的影响[J]. 工程热物理学报， 2010, 31(7):1239-1242.

DENG Lei, ZHANG Tao, LIU Yinhe, et al. Effect of Washing on Fuel Properties and Combustion Characteristics of Biomass[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(7):1239-1242.

[14] Jenkins B M, Baxter L L, Miles T R, et al. Combustion Properties of Biomass[J]. Fuel Processing Technology, 1998, 54(1–3):17-46.

[15] Dayton D C, Jenkins B M, Turn S Q, et al. Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion[J]. Energy Fuels 1999, 13, 860−870.

[16] Kowalski T, Ludwig C, Wokaun A. Qualitative Evaluation of Alkali Release during the Pyrolysis of Biomass[J]. Energy Fuels 2007, 21, 3017−3022.

[17] Quyn D M, Wu H, Bhattacharya S P, et al. Volatilisation and Catalytic Effects of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during the Pyrolysis and Gasification of Victorian Brown Coal. Part II. Effects of Chemical Form and Valence[J]. Fuel 2002, 81, 151−158.

[18] ZHAO Haibo, SONG Qiang, WU Xingyuan, et al. Study on the Transformation of Inherent Potassium during the Fast-Pyrolysis Process of Rice Straw [J]. Energy Fuels, 2015, 29, 6404-6411.